

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-230691

(43)Date of publication of application : 14.09.1989

(51)Int.Cl.

G09K 9/02  
G02F 1/17

(21)Application number : 63-057684

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD  
OSADA YOSHIHITO

(22)Date of filing : 11.03.1988

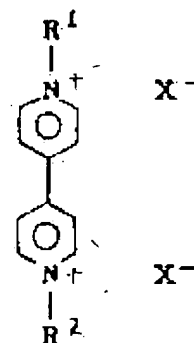
(72)Inventor : KOJIMA HIDETSUGU  
OSADA YOSHIHITO

## (54) ELECTROCHROMIC DISPLAY ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent color unevenness caused by vibration and improve color stability by disposing an electrolyte between a display electrode and a counter electrode and coating the surface of the display electrode with a polymer gel contg. viologen deriv. units.

CONSTITUTION: An aq. soln. (electrolyte) of a polymer gel contg. a viologen deriv. of the formula (wherein R1 is a substituent having a vinyl group; R2 is the same as R1 or different therefrom; and X is a counter ion) in the molecular structure thereof is filled in between a display electrode, pref. one comprising a transparent base of polyester, polymethyl methacrylate, glass, etc., and a transparent conductive material, such as tin oxide or indium oxide, applied thereon in a pattern form, and a counter electrode composed of a thin film of metallic gold, platinum, etc., thereby forming an electrochromic display element. The viologen deriv. is produced by reacting 4,4'-bipyridyl with a halogenated vinyl compd., e.g., vinyl monochloroacetate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-230691

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 09 K 9/02  
G 02 F 1/17

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

A-6516-4H  
7204-2H

④ 公開 平成1年(1989)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑥ 発明の名称 エレクトロクロミック表示素子

⑪ 特 願 昭63-57684

⑫ 出 願 昭63(1988)3月11日

⑬ 発 明 者 小 島 英 嗣 東京都八王子市石川町2951番地の5 カシオ計算機株式会社八王子研究所内

⑭ 発 明 者 長 田 義 仁 茨城県水戸市堀町1147-94

⑮ 出 願 人 カシオ計算機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目6番1号

⑯ 出 願 人 長 田 義 仁 茨城県水戸市堀町1147-94

⑰ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明 細 書

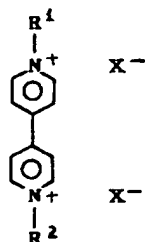
## 1. 発明の名称

エレクトロクロミック表示素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 表示電極と対向電極を有し、該表示電極と対向電極との間に電解液を存在させ、かつ該表示電極の表面を、ビオロゲン誘導体単位を分子構造中に含む高分子ゲルで被覆したことを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

(2) ビオロゲン誘導体単位が、一般式



(ここで、R¹ はビニル基部位を有する置換基、R² は、ビニル基部位を含むか含まない置換基、Xは対イオン)で示されるビオロゲン誘導体のものである請求項1記載のエレクトロクロミック表示素子。

(3) R¹ および R² が、それぞれ、ビニル基部位を有する請求項2記載のエレクトロクロミック表示素子。

(4) R¹ および R² が、それぞれカルボン酸ビニルエステル基である請求項2記載のエレクトロクロミック表示素子。

(5) 電解液に支持電解質が添加されていることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1に記載のエレクトロクロミック表示素子。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、エレクトロクロミック表示素子に関する。

[従来技術]

ビオロゲン化合物は、還元により呈色(主とし

で、無色から青色)し、酸化により消色するので、その性質を利用して、エレクトロクロミック表示素子(以下、EC表示素子という)への応用開発が進められている。

従来、ビオロゲン化合物をエレクトロクロミック材料として用いるEC表示素子は、液体型のものであり、一對の電極間にビオロゲン化合物を含む電解液を充填した構造をとっている。電極間に電圧を印加することにより、負極(表示極)でビオロゲン化合物の還元が生起し、ビオロゲン還元体(着色物質)が析出し、表示がおこなわれる。この着色物質は、電圧印加停止後も、すぐには消色せず、このメモリー性がEC表示素子の特徴の一つとなっている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、表示極に析出した着色物質は、電解液中を拡散し、消失するため、固体型EC表示素子に比べてメモリー性が著しく劣る。また、振動により電解液に流動が生じると、色むらができ、着色の安定性を欠くきらいがある。さらに、

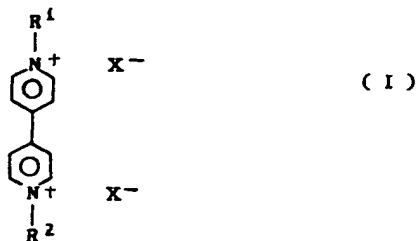
印加電圧が高すぎると、析出した着色物質が二次還元され、免色の変化や消色の原因となる。加えて、この二次還元体により電極が汚染されるという問題もある。

したがって、この発明の目的は、振動による色むらが生じることなく、着色安定性(表示安定性)に優れたEC表示素子を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するために、この発明は、表示電極と対向電極を有し、該表示電極と対向電極との間に電解液を存在させ、かつ該表示電極の表面を、ビオロゲン誘導体単位を分子構造中に含む高分子ゲルで被覆したことを特徴とするエレクトロクロミック表示素子を提供するものである。

上記ビオロゲン誘導体単位は、ビニル基部位を1個または2個以上有するビオロゲン誘導体の単位であり、この誘導体単位は、一般式



(ここで、 $R^1$  はビニル基部位を有する置換基、 $R^2$  は、ビニル基部位を含むか含まない置換基、 $X$ は対イオン)で示されるビオロゲン誘導体の単位であり得る。

上記式(I)において、通常、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、ビニル基部位を有する。また、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、カルボン酸ビニルエステル基であり得る。

上記ビオロゲン誘導体は、4,4'-ビピリジルとハロゲン含有ビニル系化合物とを反応させることにより製造することができる。

ハロゲン含有ビニル化合物としては、例えば、

ハロゲン化ビニル、ハロゲン化アクリル、ハロゲン化アクリリル等のハロゲン化ビニル化合物；モノハロ酢酸ビニル、モノハロプロピオン酸ビニル、モノハロ酪酸ビニル、モノハロカブロン酸ビニル、モノハロカプリル酸ビニル、モノハロラウリン酸ビニル、モノハロミリスチン酸ビニル、モノハロパルミチン酸ビニル、モノハロステアリン酸ビニル等のモノハロカルボン酸ビニルエステルを挙げることができる。

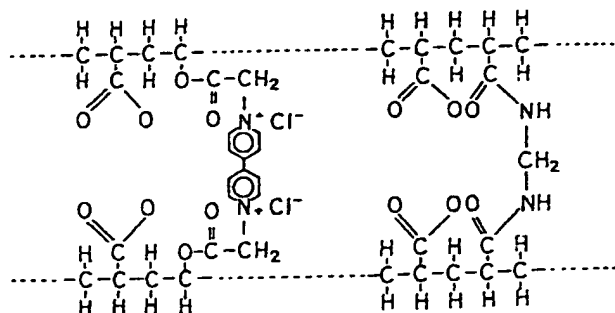
上記ビオロゲン誘導体を製造するに当たり、4,4'-ビピリジルとハロゲン含有ビニル系化合物とを、両者の良溶媒(例えば、エタノール)中において、例えばモル比1:2の割合でよくかき混ぜながら反応させる。反応温度は、室温でよいが、加熱してもよい。反応終了後、反応生成物に対して貧溶媒であるが4,4'-ビピリジルおよびハロゲン含有ビニル系化合物に対して良溶媒である過剰量の溶媒(例えば、ジメチルエーテル)中で洗浄し、生成物を得る。

上記ビオロゲン誘導体は、ビニル基部位を有す

るので、それ自体または他のポリマーと重合あるいは架橋して高分子ゲルを形成できる。そのような他のポリマーの例を挙げると、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリ-4-ビニルピリジンおよびその四級化物、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアルコール、寒天、アルギン酸、コラーゲン、ゼラチン、アラビアゴム、でんぷん等である。これらポリマーを構成するモノマーを前記ビオロゲン誘導体の存在下に水中において重合させると、ビオロゲン誘導体単位を分子構造中に含む所望の高分子ゲルが製造できる。

この高分子ゲルの製造方法を例示すると、水中に、上記モノマー、ビオロゲン誘導体、および開始剤（例えば、過硫酸カリウム等）を加え、30℃ないし80℃の温度、望ましくは40℃ないし

70℃の温度で重合させる。なお、この場合塩化第1鉄を開始剤に共存させ、いわゆるレドックス重合法によって0℃といった低温で重合させることもできる。また、開始剤の使用に代えて、放射線、電子線等を照射することにより、重合を開始させることもできる。ゲルの硬さを増加させるために、他の架橋剤（例えば、N,N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート等）を加えてもよい。得られた高分子ゲルを構成する高分子中における上記ビオロゲン誘導体単位の割合は、通常、0.001モル%以上である。ちなみに、ビオロゲン誘導体として下記実施例1(A)で得たビオロゲン誘導体を用い、アクリル酸を、N,N-メチレンビスアクリルアミドの存在下に重合させると、式



で示される構造を有する高分子ゲルが得られる。

なお、高分子ゲル中の電導度を増加させるために、支持電解質を加えてもよい。好ましい支持電解質としては、塩化カリウム、臭化カリウム、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、硫酸等である。これら支持電解質を含ませると、等電圧下において電流量が増加し、着色速度が向上する。

#### 【実施例】

以下、図面を参照してこの発明をさらに具体的

に説明する。なお、全図において、同一部材は、同一符号で示す。

第1図は、この発明の第1の実施例のEC表示素子である。このEC表示素子は、上部電極基板11と、スペーサ13により電極基板11と離間して対向配置された下部電極基板12を備えている。電極基板11は、例えば、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート等の透明樹脂またはガラス等の透明基板11aの内面に、酸化スズ、酸化インジウム、インジウムスズオキシサイド(ITO)等の透明な導電材からなる表示電極11bをパターン状に被覆形成したものが好ましい。なお、表示電極11bとしてITOを用いた場合、酸化スズに比べて透明電極自体が劣化する電圧は低くなるが、等電圧での着色速度は速くなる。

下部電極基板12は、上部電極基板11と同様に構成し得るが、基板12aは透明でなくてもよい（その場合、望ましくは白色）。また対向電極12bは金、白金、アルミニウム等の金属薄膜（真空蒸着膜等）で構成することもできる。なお、この対向

電極12bは基板12aではなく、表示電極11bが形成されている基板11aに形成しても同様に作用し得る。

また、透明基板11aを部分的に覆って、見切枠膜14が形成されている。

さて、電極基板11と電極基板12との間には、先に説明した高分子ゲル15がEC材料として充填されている。この高分子ゲル15には、先に述べたように電解液特に水溶液（ビオロゲンの対イオンを含む）が含まれており、また支持電解質を添加してもよい。なお、高分子ゲル15に白色背景材（例えば、二酸化チタン）を全体に分散させてもよい。

こうした構成のEC表示素子は、図示しない電源から表示電極11bを負極にして対向電極12bとの間に直流電圧を印加すると、高分子ゲル15の分子構造中に含まれるビオロゲン誘導体単位が還元され、青色に着色する。印加電圧は、8V以下、好ましくは3～5Vである。なお、白色背景材を分散させておくと、電圧印加前の白色背景材の示

す白色から、電圧印加後は、表示電極で還元されたビオロゲン還元体の色に変る。これにより、着色時のコントラストを向上させることができる。

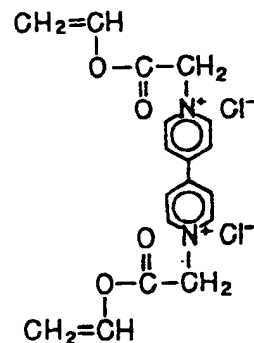
第2図は、透過型のEC表示素子を示している。このEC表示素子においては、ビオロゲン誘導体単位を含む高分子ゲル21が、電極基板11および電極基板12の間のスペースを全て覆っているのではなく、表示電極11bとその周辺のみを覆っており、残りのスペースには、上記ビオロゲン誘導体を含む水溶液電解液22が充填されている。この構成によれば、高分子ゲルの使用量を少なくすることができる。表示の方式は、第1図に示す表示素子と同じである。

第3図は、反射型のEC表示素子を示すものである。電極基板11と12との間のスペースは、電極基板11側がビオロゲン誘導体単位を含む高分子ゲルであって電解液を含浸したゲル31により充填され、電極基板12側が電解液を含浸しかつ白色背景材を分散させた高分子ゲル32により充填されてい

る。この構成によれば、電圧印加前の白色背景材の示す白色から、電圧印加後は、表示電極で還元されたビオロゲン還元体の色に変る。これにより、着色時のコントラストを向上させることができる。

#### 実施例 1

(A) 4,4'-ジピリジルおよびモノクロロ酢酸ビニルをモル比1:2の割合で、モノクロロ酢酸ビニルの体積の0.5倍量のエタノール中に加え、よく混ぜながら室温で72時間反応させた。この反応混合物を過剰のジメチルエーテルで洗浄し、ろ紙でろ過した後、乾燥した。これを液体クロマトグラフィーに供し、所望分画を集め、下記一般式で示される所望のビオロゲン誘導体を得た。このビオロゲン誘導体は、非常に吸水性に富んでいた。



このビオロゲン誘導体の赤外吸収スペクトルを第4図に示す。また、その元素分析結果は以下の通りであった。

C: 54.35 (計算値 54.44)

N: 7.12 (計算値 7.05)

このビオロゲン誘導体はエレクトロクロミック効果を示し、還元により青色に変化した。溶媒が水の場合、着色時の紫外吸収スペクトルは第5図に示す通りであった。

(B) 精製したアクリルアミドおよび水を重量比2:8で混ぜ、これに実施例1(A)で得たビ

オロゲン誘導体を0.02Mの割合で加え、さらに開始剤として過硫酸カリウムをアクリルアミドの1.18モル%の割合で加えた。この混合物をよくかき混ぜ、凍結脱気後、重合させて高分子ゲルを得た。このゲルを一對の酸化スズ透明電極間に充填し、第1図に示す構造の厚さ1.2mmのセルを作製した。このセルに3.5Vの直流電圧を印加すると青色に着色した。このセルに振動を与えても色むらは見られなかった。このときの発色特性を第6図に示す(曲線b)。なお、実施例1(A)で得たビオロゲン誘導体の0.02M水溶液を使用した場合の発色特性は第6図の曲線aに示す通りであった。

#### 実施例 2

精製したアクリルアミドおよび水を重量比2:8で混ぜ、これに実施例1(A)で得たビオロゲン誘導体を0.02Mの割合で加え、さらに開始剤として過硫酸カリウムをアクリルアミドの1.18モル%の割合で、および支持電解質として塩化カリウムを0.03Mの割合で加えた。この混

合物をよくかき混ぜ、凍結脱気後、重合させて高分子ゲルを得た。このゲルを一對の酸化スズ透明電極間に充填し、第1図に示す構造の厚さ1.2mmのセルを作製した。このセルに3.5Vの直流電圧を印加すると青色に着色した。その際の着色速度は、支持電解質が添加されていないものに比較して4%増加した。また着色時に振動を与えても、色むらは見られなかった。

#### 実施例 3

精製したアクリルアミドおよび水を重量比1:9で混ぜ、これに実施例1で得たビオロゲン誘導体を0.02Mの割合で加え、さらに架橋剤としてN,N-メチレンビスアクリルアミドをアクリルアミドの1モル%の割合で、および開始剤として過硫酸カリウムをアクリルアミドの1モル%の割合で加えた。この混合物をよくかき混ぜ、凍結脱気後、重合させて高分子ゲルを得た。このゲルは、架橋剤を加えない場合に比べて硬くなり、圧力に対する強度が増加した。このゲルを一對の酸化スズ透明電極間に充填し、第1図に示す構造の

厚さ1.2mmのセルを作製した。このセルに3.5Vの直流電圧を印加すると青色に着色した。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、安定な着色特性を示すEC表示素子が提供される。

#### 4. 図面の簡単な説明

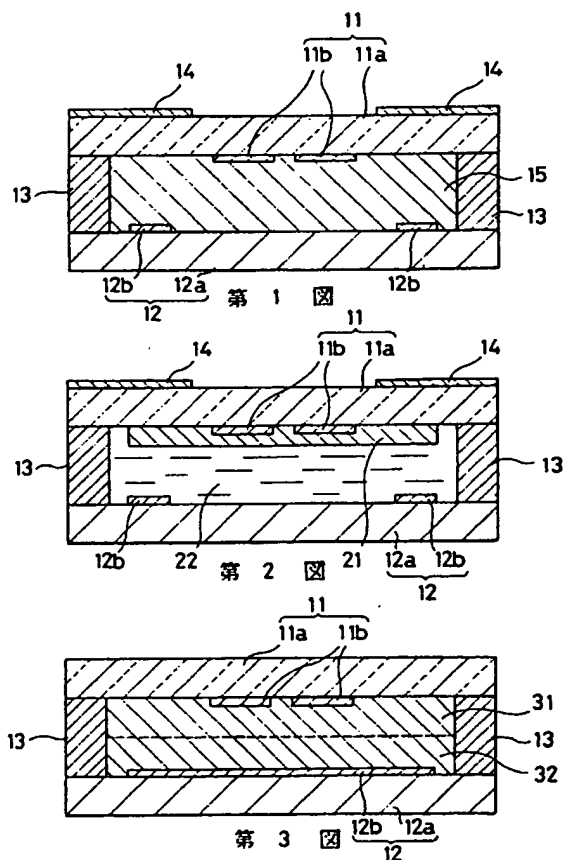
第1図ないし第3図は、それぞれこの発明の異なる実施例を説明する断面図、第4図は、ビオロゲン誘導体の赤外吸収スペクトル図、第5図は、ビオロゲン還元体の紫外吸収スペクトル、第6図は、高分子ゲルの発色特性を示すグラフ図。

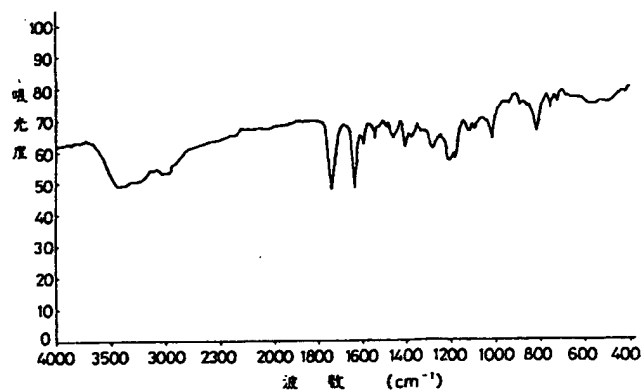
11・・・上部電極基板、11b・・・表示電極、

12・・・下部電極基板、12b・・・対向電極、

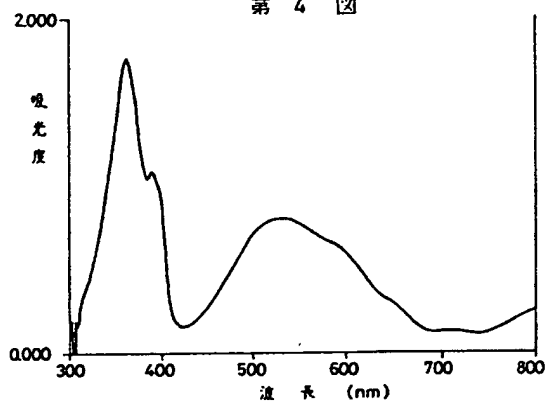
15、21、31、32・・・高分子ゲル、

22・・・電解液

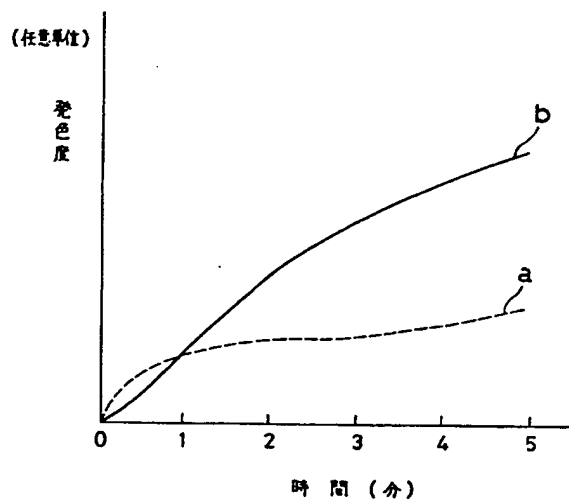




第 4 図



第 5 図



第 6 図